

고상 핵자기공명 분광분석을 이용한 비정질 Na 규산염 및 알루미늄규산염 내 조성에 따른 등방성 화학적 차폐 변화 규명

Effect of Composition on Isotropic Chemical Shift of Na Silicate and Aluminosilicate Glasses Using Solid State NMR

박선영(Sun Young Park)* · 이성근(Sung Keun Lee)

서울대학교 지구환경과학부

(School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University, Seoul 08826, Korea)

요약 : 비정질 Na-규산염과 Na-알루미늄규산염 내의 Na 이온의 원자 환경을 규명하는 것은 Na를 포함하는 지구 내부 마그마의 물성을 규명하는 데 중요하다. 특히 Na 원자 환경의 규명을 통해 이동 물성에 매우 중요한 역할을 하는 Na과 산소와의 거리를 밝힐 수 있다. 본 연구에서는 ^{23}Na magic angle spinning (MAS) NMR을 이용하여 비정질 Na 규산염과 알루미늄규산염의 Na 주변 원자 환경을 규명하고자 하였고 Dmfit 프로그램을 이용한 시뮬레이션을 통해 δ_{iso} 값을 구했다. Dmfit 프로그램에서 제공하는 여러 모델 중 Q mas 1/2 모델과 CzSimple 모델을 사용하여 비정질 Na-알루미늄규산염의 ^{23}Na MAS NMR 스펙트럼에 대해 시뮬레이션을 진행한 결과 Q mas 1/2 모델은 세 개의 피크로 CzSimple 모델은 하나의 피크로 실험값이 재현되는 것을 확인하였다. 조성에 따른 등방성 화학적 차폐(isotropic chemical shift, δ_{iso})의 변화를 관찰한 결과 비정질 Na-규산염과 Na-알루미늄규산염에서 SiO_2 의 함량이 증가할수록 δ_{iso} 값이 감소하는 경향성을 보였고 SiO_2 함량이 고정되어 있는 조성에서는 Na_2O 의 함량이 높을수록 높은 δ_{iso} 값을 보였다. 이전 연구에서 실험적으로 얻어진 값들과 본 연구에서 시뮬레이션을 통해 얻은 값을 비교해본 결과 δ_{iso} 값은 $\text{Al} / (\text{Al} + \text{Si})$ 값과 양의 상관관계를 보이는 것이 확인되었고 CzSimple 모델에 비해 Q mas 1/2 모델을 사용하여 시뮬레이션 한 값이 실험값을 더 잘 재현하였다. 본 연구의 결과를 통해 1D ^{23}Na MAS NMR 스펙트럼의 시뮬레이션을 통해 빠른 시간 내 Na 주변의 무질서도를 밝힐 수 있다는 것이 확인되었다.

주요어 : 비정질 Na 규산염과 알루미늄규산염, 무질서도, 고상 핵자기 공명 분광분석, 원자 구조, Dmfit 시뮬레이션

ABSTRACT : Probing the Na environments in Na silicate and aluminosilicate glasses is essential to the macroscopic properties of melts in the Earth. In particular, exploring the atomic structure of Na silicate and aluminosilicate glasses reveals Na-O distance, which plays an important role in transport properties of melts. Here we report the local environment around Na using ^{23}Na magic angle spinning (MAS) NMR. We also obtain ^{23}Na isotropic chemical shift (δ_{iso}) of Na silicate and aluminosilicate glasses with varying composition using Dmfit program. The Q mas 1/2 model simulates the experimental results with three simulated peaks while the CzSimple model simulates with one peak. The δ_{iso} decreases with increasing SiO_2 content in Na silicate and aluminosilicate glasses. The δ_{iso} increases with increasing Na_2O content in Na-Ca silicate and Na aluminosilicate glasses when the SiO_2 content is fixed. Considering

*Corresponding author: +82-2-877-3072, E-mail: psy2325@snu.ac.kr (Present address: Korea Polar Research Institute, Incheon 21990, Korea)

the δ_{iso} of Na aluminosilicate glasses available in the previous studies, together with the current simulation results, we confirm that the δ_{iso} has positive correlation with Al / (Al + Si). Those experimental results were reproduced better using Q mas 1/2 model. The disorder of Na in Na silicate and aluminosilicate glasses can be revealed through the simulation of 1D ^{23}Na MAS NMR spectra using Dmfit program in a short time.

Key words : Na-silicate and -aluminosilicate glasses, degree of disorder, solid-state NMR spectroscopy, atomic structure, Dmfit simulation

서 론

비정질 Na 규산염의 거시적인 성질과 이동 물성을 이해하기 위해서는 원자단위에서의 무질서도 정도를 규명하는 것이 필수적이기 때문에 비정질 Na 규산염 내 네트워크의 연결도와 무질서도를 규명하는 연구가 계속되어 왔다(Lee, 2011; Lee *et al.*, 2012; Park and Lee, 2018). 그럼에도 불구하고 Ca^{2+} 이나 Na^+ 같이 네트워크를 형성하지 않는 이온들의 분포는 아직까지 잘 규명되지 않았다(Gaskell *et al.*, 1991). 이러한 양이온들의 배열과 구조는 비정질 물질 내 점성도나 확산도 같은 물성에 중요한 요소이다. 예를 들어 Na과 산소 간의 거리는 Na 이 확산되는 데 중요한 요소 중 하나이다(Houde-Walter *et al.*, 1993).

Na 이온과 산소의 거리를 구하는 데 여러 방법이 사용되어 왔지만 그중에서 Na 주변의 원자 환경을 규명하는데 고상 핵자기공명(nuclear magnetic resonance, NMR) 분광분석이 수행되어 왔다(Lee and Stebbins, 2003a; Ragoen *et al.*, 2017; Xue and Stebbins, 1993). NMR 실험 결과를 통해 구조와 관련된 NMR 변수인 등방성 화학 차폐(isotropic chemical shift, δ_{iso}) 값을 구할 수 있고 이 값이 Na-O 거리와 선형 관계를 가진다는 것이 이전 연구들을 통해 밝혀진 바 있다(Lee and Stebbins, 2003a; Stebbins, 1998). 따라서 여러 자기장 하에서 평균 δ_{iso} 값을 구하기 위해 ^{23}Na magic angle spinning (MAS) NMR이 수행되어 왔다(Gee and Eckert, 1996; Kohn *et al.*, 1998; Ratai *et al.*, 1998). 하지만 낮은 자기장에서의 ^{23}Na MAS NMR 스펙트럼은 이차 사중극자 상호작용(second order quadrupolar interactions, SQIs)에 의해 피크가 넓어지는 현상 때문에 평균 δ_{iso} 값을 구하는 데 한계가 있었다. 높은 자기장에서의 MAS NMR 실험으로 이 효과가 어느 정도 없어지지만 여전히 SQIs 효과를 완전히 제거할 수는 없다. 이를 해결할 방

법으로 이차원 triple-quantum (3Q) MAS 방법이 개발되었고 이를 통해 낮은 자기장 하에서도 δ_{iso} 과 사중극자 상호작용을 설명하는 계수(quadrupolar coupling constant, C_q)를 동시에 구할 수 있게 되어 이를 이용한 ^{23}Na 3QMAS NMR 실험이 수행된 바 있다(Lee, 2011; Lee and Stebbins, 2003a). 그럼에도 불구하고 2-dimensional (2D) ^{23}Na 3QMAS NMR 실험은 복잡한 펄스 시퀀스를 사용하여 NMR 신호에 영향으로 주는 변수가 많아 좋은 결과를 얻으려면 노력이 많이 필요하다. 또한 실험 시간이 오래 걸려 효율성이 떨어져 긴 실험 시간을 확보하지 못하면 데이터를 얻기가 어렵다. 따라서 복잡한 2D ^{23}Na 3QMAS NMR 실험 대신 빠른 시간 내 스펙트럼을 얻을 수 있는 1-dimensional (1D) ^{23}Na MAS NMR을 통해 δ_{iso} 값을 얻으려는 노력이 계속되었고 최근에는 시뮬레이션 프로그램인 Dmfit 프로그램을 이용하여 1D ^{23}Na MAS NMR 스펙트럼을 통해 δ_{iso} 값을 구하는 시도도 이루어지고 있다(Ragoen *et al.*, 2017).

본 연구에서는 비정질 Na 규산염과 알루미늄규산염 내에 Na 원자 환경을 규명하기 위하여 1D ^{23}Na MAS NMR을 분석을 수행하였다. 비정질 Na 규산염과 알루미늄규산염의 조성에 따른 NMR 스펙트럼을 얻었고 Dmfit 프로그램을 이용하여 시뮬레이션을 수행하여 조성에 따라 δ_{iso} 값이 어떠한 변화를 보이는지 규명하였다. 또한 변수가 다른 두 가지의 모델로 Dmfit 프로그램을 이용한 시뮬레이션을 수행할 때 비정질 Na 규산염과 알루미늄규산염에 대한 δ_{iso} 을 구할 때 어떤 모델이 더 적합한지 알아내고 진행한 결과를 비교하고자 하였다.

연구 방법

시료 준비

비정질 Na-규산염[$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{YSiO}_2$ (Y = 1, 2, 3)],

Table 1. Nominal compositions for Na-silicate, Na-Ca silicate, and Na-aluminosilicate glasses

Y	Na ₂ O · YSiO ₂					
	Na ₂ O		SiO ₂			
1	50.0		50.0			
2	33.3		66.7			
3	25.0		75.0			
X = Na ₂ O/ (Na ₂ O + CaO)	[(Na ₂ O) _x (CaO) _{1-x}] · 3SiO ₂					
	Na ₂ O	CaO	SiO ₂			
1	25.0	0.0	75.0			
0.75	18.8	6.3	75.0			
0.5	12.5	12.5	75.0			
R	NaAlSi _R O _{R+2}					
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂			
0.7	29.4	29.4	41.2			
1	25.0	25.0	50.0			
2	16.7	16.7	66.7			
X = Na ₂ O/ (Na ₂ O + Al ₂ O ₃)	[(Na ₂ O) _x (Al ₂ O ₃) _{1-x}] · 3SiO ₂			[(Na ₂ O) _x (Al ₂ O ₃) _{1-x}] · SiO ₂		
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂
1	25.0	0.0	75.0	50.0	0.0	50.0
0.75	18.8	6.3	75.0	37.5	12.5	50.0
0.5	12.5	12.5	75.0	25.0	25.0	50.0

Na-Ca 규산염 $[(Na_2O)_x(CaO)_{1-x}] \cdot 3SiO_2$ ($x = 1, 0.75, 0.5$), Na-알루미늄규산염 $[NaAlSi_R O_{R+2}]$ ($R = 0.7, 1, 2$), $[(Na_2O)_x(Al_2O_3)_{1-x}] \cdot 3SiO_2$ ($x = 1, 0.75, \text{ and } 0.5$), and $[(Na_2O)_x(Al_2O_3)_{1-x}] \cdot SiO_2$ ($x = 1, 0.75, \text{ and } 0.5$) 시료는 탄산염($CaCO_3, Na_2CO_3$)과 산화물(Al_2O_3, SiO_2)로부터 합성하였다. 각각의 조성에 해당하는 혼합물들을 백금 도가니에 넣고 고온 용광로를 사용하여 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 탈탄산화 시킨 후에 각각의 녹는점 이상의 온도에서 1시간 동안 용융시킨 후 증류수를 이용하여 급속 냉각시켰다. Table 1은 비정질 Na-규산염, Na-알루미늄규산염, Na-Ca 규산염의 이론적인 조성을 보여준다. 비정질 Na-규산염에서는 Y가 증가할수록 SiO_2 함량이 증가하고, Na-Ca 규산염에서는 x가 증가할수록 Na_2O 의 함량이 증가한다. Na-알루미늄규산염은 총 3개의 시리즈가 있으며 첫 번째 조성은 R이 증가할수록 SiO_2 가 증가하고 두 번째와 세 번째 조성 시리즈에서는 SiO_2 의 비율은 고정되어 있고 x가 증가할수록 Na_2O 의 몰 비율이 증가한다.

²³Na MAS NMR 분광분석 방법

²³Na MAS NMR 실험은 400 MHz NMR (9.4 T

Varian)을 이용하여 105.9 MHz 라모어 진동수에서 Na 주변 원자 환경을 측정하였으며 600 MHz (14.1 T Varian)와 800 MHz (18.8 T Varian)에서 각각 159와 211.6 MHz 라모어 진동수에서 Na 주변 원자 환경을 측정하였다. 9.4 T에서는 0.25 μs 의 라디오 진동수 펄스를 사용하였고 펄스 반복 대기시간은 0.3 s이다. 14.1 T와 18.8 T에서는 0.1 s의 펄스 반복 대기시간과 0.2 μs 의 라디오 진동수 펄스를 사용하였다. 시료 회전 속도는 9.4 T에서 14에서 15 kHz로 조절하였고 14.1 T에서는 18 kHz, 18.8 T에서는 20 kHz로 조절하였다. 스펙트럼의 기준은 NaCl 수용액의 Na 원자 환경을 0 ppm으로 하였다.

시뮬레이션 방법

본 연구에서는 "Dmfit" 프로그램을 이용하여 ²³Na MAS NMR 스펙트럼으로부터 NMR 상수인 δ_{iso} 를 구하고자 하였다. Dmfit 프로그램은 일차원과 이차원의 NMR 스펙트럼의 시뮬레이션을 수행할 수 있는 프로그램으로 가우시안(Gaussian)과 로렌치안(Lorentzian), 스피닝 사이드밴드(spinning sidebands), 화학적 차폐 이방성(chemical shift

Table 2. ^{23}Na NMR parameters for the simulation of ^{23}Na MAS NMR spectra

Composition		Isotropic chemical shift (ppm)	Quadrupolar coupling constant C_q (MHz)
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{YSiO}_2$	Y = 1	9.6 ± 3.0	2.8 ± 0.5
	Y = 2	2.7 ± 3.0	3.0 ± 0.5
	Y = 3	1.1 ± 3.0	3.1 ± 0.5
$[(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}] \cdot \text{SiO}_2$	x = 1	9.6 ± 3.0	2.8 ± 0.5
	x = 0.84	3.7 ± 3.0	2.9 ± 0.5
	x = 0.67	0.9 ± 3.0	3.1 ± 0.5
	x = 0.5	-2.2 ± 3.0	2.9 ± 0.5
$[(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}] \cdot 3\text{SiO}_2$	x = 0.5	-9.1 ± 3.0	2.7 ± 0.5
	x = 0.75	-4.2 ± 3.0	3.1 ± 0.5
	x = 1	1.1 ± 3.0	3.1 ± 0.5
$\text{NaAlSi}_R\text{O}_{R+2}$	R = 0.7	-0.3 ± 3.0	2.9 ± 0.5
	R = 1	-2.2 ± 3.0	2.9 ± 0.5
	R = 2	-8.6 ± 3.0	2.7 ± 0.5
$[(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{CaO})_{1-x}] \cdot 3\text{SiO}_2$	x = 1	1.1 ± 3.0	3.1 ± 0.5
	x = 0.75	-2.4 ± 3.0	3.1 ± 0.5
	x = 0.5	-4.5 ± 3.0	3.0 ± 0.5
	x = 0.25	-5.6 ± 3.0	3.0 ± 0.5

* Em au = -1,800 This value is the apodization of the theoretical lineshape. Positive values are Lorentzian apodization, negative are Gaussian.

* etaQ = 0.6 This value is the asymmetry parameter.

anisotropy), 사중극자 상호작용 등에 근거하여 여러 모델을 제공한다(Massiot *et al.*, 2002). 앞서 언급한 바와 같이 δ_{iso} 를 정확하게 구하기 위해서는 2D 3QMAS NMR 실험을 수행하여 값을 얻어야 하지만 1D MAS NMR 스펙트럼의 시뮬레이션을 통해서도 그 값을 유추할 수 있다. 본 연구에서는 Q mas 1/2 모델과 CzSimple 모델을 사용하여 시뮬레이션을 진행하였고 시뮬레이션 모델에 따라 δ_{iso} 이 어떠한 차이를 보이는지 확인하였다. Q mas 1/2는 결정질 시료에서 나타나는 사중극자 효과에 대한 NMR 스펙트럼을 시뮬레이션하기 위해 고안된 모델로 시료의 회전 하에서 측정되는 스펙트럼을 시뮬레이션 하는 모델이다. 따라서 비정질 시료의 무질서도로 인해 나타나는 피크 폭의 증가를 명백하게 설명할 수는 없지만 높은 자기장에서는 사중극자 효과로 인한 NMR 스펙트럼의 피크 폭의 증가 현상이 현저히 줄어들기 때문에 Q mas 1/2 모델을 이용해서도 시뮬레이션을 시도해 볼 수 있다. Q mas 1/2 모델에는 피크의 위치(δ_{iso})와 피크의 폭을 결정하는 Em 상수와 C_q 그리고 무질서도와 관계가 있는 변수인 etaQ가 존재한다. 여기서 Em 상수는 모든 모델에 적용되는 값으로 스펙트럼의 확장(broadening)을 결정하는 변수이다. 단위

는 Hz이고 값이 > 0일 경우 로렌치안을 나타내고 < 0일 때는 가우시안 형태를 나타낸다.

CzSimple 모델은 등방성 화학적 차폐 분포에 대한 사중극자 상호작용을 설명하는 czjzek 모델의 간략한 버전이다. 여기서 czjzek 모델은 관찰하는 핵종 주변의 통계적인 전하의 분포를 가정하는 가우시안 등방성 모델(gaussian isotropic model, GIM) 분포를 사용하며 모델 czjzek 분포의 임계지수인 d 변수가 5일 때 CzSimple 모델이 된다. CzSimple 모델에서의 변수들은 피크의 위치(δ_{iso}), C_q , 피크의 반치폭을 의미하는 full-width at half-maximum (FWHM) chemical shift (CS)가 있다. 두 모델의 차이는 CzSimple 모델에 무질서도와 관련된 변수인 FWHM CS가 추가적인 변수로 작용한다는 것이다. 두 모델을 사용하여 ^{23}Na MAS NMR 스펙트럼에 대해 δ_{iso} 와 C_q 값을 바꿔가면서 실험으로 얻은 스펙트럼을 가장 잘 재현하는 값들을 얻었다. 이때 초기에 입력한 C_q 값은 비정질 Na-규산염과 Na-알루미늄규산염에 유사한 조성에 대해 이전 연구에서 이차원 실험을 통해 얻은 C_q 값으로부터 시작점을 찾았다(Lee and Stebbins, 2003a). Q mas 1/2 모델의 경우에는 모든 조성의 비정질 시료의 결과에 대해 하나의 피크로는 실험 결과가 재현되지

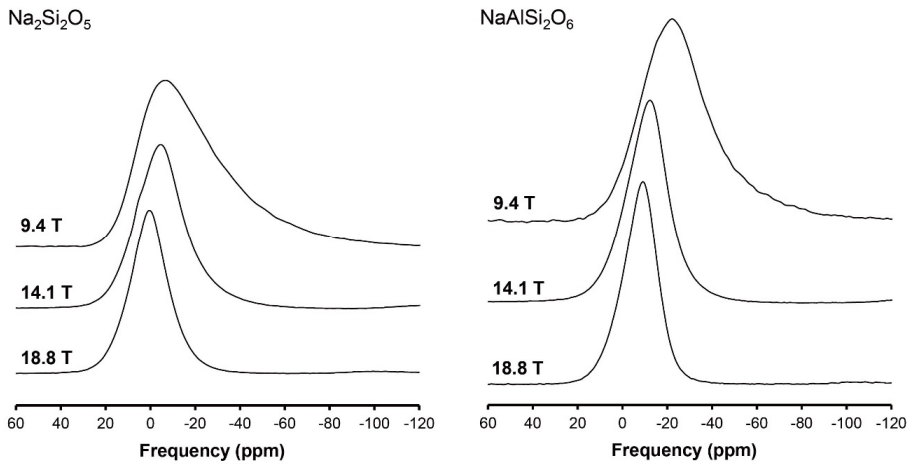


Fig. 1. ^{23}Na MAS NMR spectra for $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ and $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ glasses at 9.4, 14.1, and 18.8 T, showing dramatic reduction in quadrupolar broadening.

않아 세 개의 피크를 사용하였고 δ_{iso} 값을 구할 때에는 세 개의 시뮬레이션을 통해 얻은 값의 평균값을 구하였다. 이때 평균값은 세 개의 시뮬레이션 피크와 해당 피크의 넓이를 통해 구하였고 시뮬레이션에 사용된 변수는 Table 2에 도시하였다. CzSimple 모델의 경우 하나의 피크로도 실험값이 비교적 잘 재현되어 하나의 피크로 시뮬레이션하여 δ_{iso} 값을 구하였다.

결과 및 토론

Fig. 1은 각각 자기장의 세기가 9.4 T, 14.1 T, 18.8 T에서 측정된 비정질 Na-규산염($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)과 Na-알루미늄규산염($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$) 시료의 ^{23}Na MAS NMR 스펙트럼이다. 두 조성의 시료에서 모두 자기장의 세기가 커질수록 ^{23}Na MAS NMR 스펙트럼의 음의 진동수 위치의 피크가 감소하면서 피크 폭이 감소하는 것을 보여주며 이는 자기장의 세기가 증가할수록 사중극자 효과가 감소하여 나타나는 현상이다(Kohn *et al.*, 1998; Lee and Stebbins, 2003a; Park and Lee, 2010; Schmidt *et al.*, 2000). 각 자기장에서 얻어진 스펙트럼을 비교해 보면 비정질 Na-규산염과 Na-알루미늄규산염 모두 14.1 T에서 사중극자 효과가 충분히 감소하여 14.1 T에서 실험을 수행할 경우 화학적 차폐에 의한 영향이 지배적으로 나타날 것을 기대할 수 있다. 각 자기장에서의 스펙트럼에서 모두 관찰되는 높은 진동수에서의 피크는 Na과 산소와의 거리가 짧거나 낮

은 Na의 배위수 또는 Na 이온과 연결산소와의 연결도 증가에 의해 생긴 것으로 추론된다(Lee and Stebbins, 2003a).

Fig. 2는 비정질 Na-알루미늄규산염 $[(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x} \cdot 3\text{SiO}_2$ ($x = 1, 0.75, 0.5$)]의 조성에 따른 ^{23}Na MAS NMR 스펙트럼과 Dmfit 프로그램을 사용하여 이 스펙트럼들을 Q mas 1/2 모델과 CzSimple 모델로 시뮬레이션한 결과를 보여준다. 앞서 언급한 바와 같이 Q mas 1/2 모델을 사용할 경우 단일 시뮬레이션 스펙트럼으로는 ^{23}Na MAS NMR 스펙트럼 결과가 재현되지 않아 세 개의 피크로 시뮬레이션하여 실험 결과를 재현하였다. Q mas 1/2 모델에서 세 개의 피크는 가우시안 모양이 아닌 ^{23}Na 스펙트럼의 피크 모양을 재현하기 위해 사용한 것으로 각 피크가 특정 원자 환경을 지시하는 것은 아니다. 그럼에도 불구하고 앞서 언급한 바와 같이 높은 진동수에서 나타나는 피크는 짧은 Na-O 거리, 낮은 Na의 배위수 또는 Na 이온과 연결산소와의 연결도 증가에 의해 생길 수 있다. 반면에 CzSimple 모델은 하나의 스펙트럼으로 시뮬레이션하여 Q mas 1/2 모델에 비하여 실험 결과가 잘 재현되는 것이 확인되었다. Q mas 1/2 모델은 3개의 피크로 시뮬레이션을 했기 때문에 모든 조성에 대해 시뮬레이션 결과가 실험 결과를 재현하는 것으로 보인다. 하지만 CzSimple 모델로 시뮬레이션한 경우 $x = 1$ 과 0.75인 시료에서는 실험 결과가 잘 재현되는 반면 $x = 0.5$ 인 비정질 Na-알루미늄규산염에서는 실험을 통해 얻은 스펙트럼을 완벽히 재현하지 못하는 것을

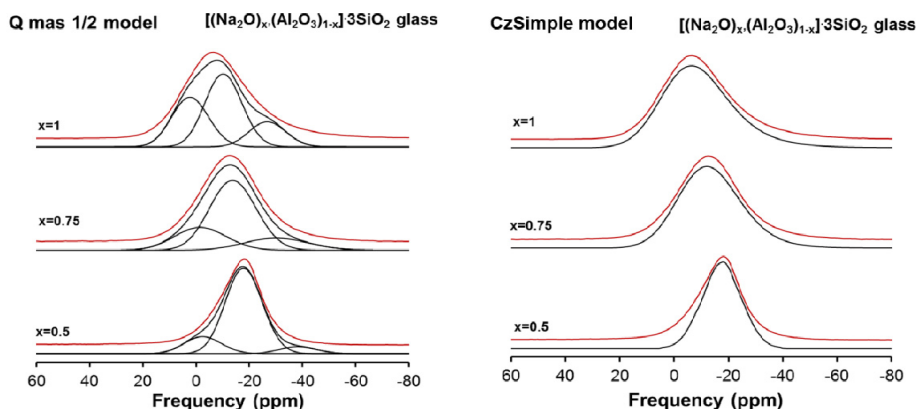


Fig. 2. Simulation results of the ^{23}Na MAS NMR spectra of Na-aluminosilicate glasses with varying $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3)[[(\text{Na}_2\text{O})(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}]_3\text{SiO}_2$, $x = 1, 0.75, 0.5$]. The red and black lines represent the experimental (14.1 T) and simulation results, respectively.

확인할 수 있다. 이것의 이유는 Al이 증가하면서 Na-O 거리가 줄어들거나 Na의 배위수 변화로 인해 생기는 양의 진동수에서의 피크를 CzSimple 모델로는 재현하기 어렵기 때문이다. 또한 CzSimple 모델의 경우 NMR 스펙트럼의 피크가 음의 진동수에서 나타나는 사중극자 효과에 의해 나타나는 피크 모양(quadrupolar lineshape)에 특화되어 있는 모델이기 때문에 양의 진동수에서 나타나는 ^{23}Na MAS NMR 스펙트럼의 피크 모양이 잘 재현되지 않을 가능성도 있다. 앞서 언급한 바와 같이 Q mas 1/2 모델의 경우 $x = 0.5$ 인 Al의 양이 많은 시료에서는 CzSimple 모델보다 실험 결과를 더 잘 재현하는 것처럼 보이거나 세 개의 피크로 재현을 한 것이기 때문에 이를 통해 구한 평균 δ_{iso} 값이 참값에 가까운지 확인이 필요하고 이에 대한 자세한 토의는 후반부에 다시 다룰 예정이다.

Fig. 3은 SiO_2 의 몰비율($X_{\text{SiO}_2} = \text{SiO}_2 / (\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$)에 따른 δ_{iso} 의 변화를 보여준다. Fig. 3의 δ_{iso} 는 14.1 T에서 실험한 ^{23}Na MAS NMR 스펙트럼을 Q mas 1/2 모델을 이용하여 시뮬레이션한 값이고 비정질 Na-Ca 규산염과 $\text{NaAlSi}_R\text{O}_{R+2}$ 의 원본 NMR 스펙트럼은 이전 연구에 제시된 바 있다(Lee and Sketebbins, 2003a, b). X_{SiO_2} 가 0.5와 0.75로 고정되어 있는 두 조성 시리즈의 비정질 Na-알루미늄규산염(검은색 사각형과 마름모)의 경우 $\text{Na}_2\text{O} / (\text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 가 감소할수록 δ_{iso} 가 감소하는 경향성을 보인다. X_{SiO_2} 가 변하는 비정질 Na-알루미늄규산염(빨간색 동그라미)에서는 X_{SiO_2} 가 증가할수록 δ_{iso} 가 감소하고 비정질 Na-규

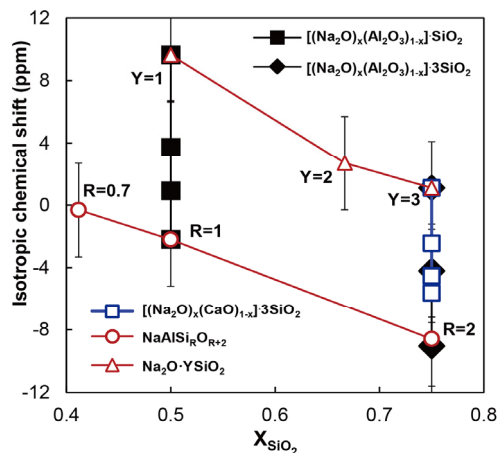


Fig. 3. Variation of average isotropic chemical shift (δ_{iso}) of $[(\text{Na}_2\text{O})(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}]\text{SiO}_2$, $[(\text{Na}_2\text{O})(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}]_3\text{SiO}_2$, $[(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{CaO})_{1-x}]_3\text{SiO}_2$, $\text{NaAlSi}_R\text{O}_{R+2}$, and $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{KSiO}_2$ with varying mole percent of SiO_2 [$\text{SiO}_2/(\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$].

산염(빨간색 삼각형)의 경우에도 X_{SiO_2} 가 증가할수록 δ_{iso} 가 감소하는 것을 보여준다. 비정질 Na-Ca 규산염의 경우에는 X_{SiO_2} 는 고정되어 있고 $\text{Na}_2\text{O} / (\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO})$ 비율이 감소할수록 δ_{iso} 도 감소하는 경향성을 보여준다. 정리하면 비정질 Na-규산염과 Na-알루미늄규산염에서 X_{SiO_2} 가 증가할수록 δ_{iso} 은 감소하는 경향성을 보이고, Na_2O 의 비율이 증가할수록 δ_{iso} 가 증가하는 경향성을 보인다.

본 연구에서 얻은 결과들을 이전 연구의 결과들과 비교하기 위해 Fig. 4에 함께 표시하였다. Fig. 4

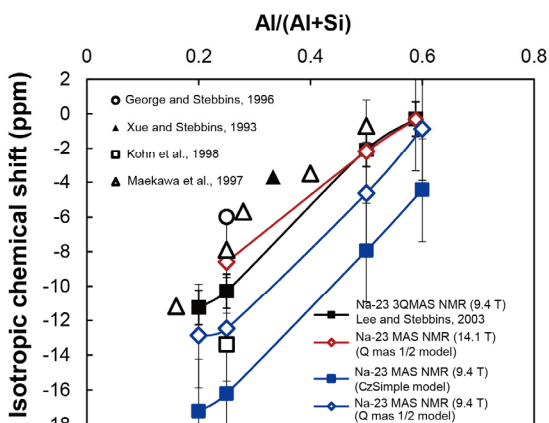


Fig. 4. Variation of average with composition [Al/(Al + Si)]. Four different values of were obtained, the first from ^{23}Na MAS NMR at 9.4 T using CzSimple model (filled blue squares), the second from Q mas 1/2 model, the third from ^{23}Na MAS NMR at 14.1 T using Q mas 1/2 model (red diamond), fourth from ^{23}Na 3QMAS NMR at 9.4 T (filled black squares). Filled triangle, open square, and open triangles denote the data from Xue and Stebbins (1993), Kohn *et al.* (1998), and Maekawa *et al.* (1997), respectively.

는 비정질 Na-알루미늄규산염의 δ_{iso} 값의 Al / (Al + Si) 비율에 따른 변화를 보여주며 Al / (Al + Si) 이 증가할수록 δ_{iso} 가 증가하는 경향성을 보인다. 삼각형과 동그라미, 검은색 사각형은 이전 연구에서 비정질 Na-알루미늄규산염에 대해 실험을 통해 얻은 δ_{iso} 값의 결과를 보여주며 Al / (Al + Si)이 증가할수록 δ_{iso} 가 증가하는 경향성을 보여준다(George and Stebbins, 1996; Kohn *et al.*, 1998; Maekawa *et al.*, 1997; Xue and Stebbins, 1993). 선과 함께 표시된 표식들은 비정질 $\text{NaAlSi}_x\text{O}_{R+2}$ 에 대해 실험과 시뮬레이션을 통해 얻은 값으로 선과 함께 표시된 검은색 사각형은 이전 연구에서 9.4 T에서 2D 3QMAS NMR 실험을 통해 구한 값을 나타낸다 (Lee and Stebbins, 2003a). 파란색 마름모 표식은 9.4 T에서 얻은 1D ^{23}Na MAS NMR 스펙트럼에 대해 Q mas 1/2 모델을 이용하여 δ_{iso} 값을 시뮬레이션으로 얻은 것이고 빨간색 마름모 표식은 14.1 T에서 실험한 스펙트럼을 시뮬레이션한 것이다. 파란색 사각형은 CzSimple 모델을 이용하여 9.4 T에서 실험하여 얻은 1D ^{23}Na MAS NMR 스펙트럼을 시뮬레이션한 δ_{iso} 값을 나타낸다. 실험을 수행한 자기장의 차이와 시뮬레이션 모델에 따라서 δ_{iso} 의

절대값은 차이를 보이지만 비정질 Na-알루미늄규산염 내 Al / (Al + Si)이 증가하면서 δ_{iso} 값이 증가하는 경향성은 전체적으로 일치한다.

Fig. 4의 결과와 같이 9.4 T에서 실험적으로 얻어진 δ_{iso} 은 9.4 T의 스펙트럼을 시뮬레이션한 값과의 차이가 나고 14.1 T에서 얻은 스펙트럼을 시뮬레이션했을 때 그 값이 실험값과 더 가까운 것을 알 수 있다. 이를 통해 Q mas 1/2 모델이나 CzSimple 모델 모두 사중극자 효과를 시뮬레이션해 줄 수 있도록 고안된 모델이지만 아직까지 그 값을 완전히 재현하는 데에는 한계가 있는 것으로 확인된다. Q mas 1/2 모델을 통해 구한 δ_{iso} 값은 3개의 피크로 시뮬레이션을 한 값을 평균한 것이기 때문에 그 값이 실제 값에 가까운지 확인할 필요가 있다. Fig. 4에서 이전 실험값들과 비교해 본 결과 CzSimple 모델을 이용하여 하나의 피크로 시뮬레이션하여 구한 값보다 Q mas 1/2 모델을 이용하여 구한 값이 더 실험값에 가깝기 때문에 세 개의 피크의 δ_{iso} 값을 평균하여 구한 값을 신뢰할 수 있다고 판단할 수 있다.

δ_{iso} 는 Na-O 거리나 배위수, 산소와 어떻게 연결되어 있는지에 따라서 달라질 수 있으며(Tossell, 1999) Na의 δ_{iso} 값의 체계적인 변화는 Na과 산소와의 거리가 조성에 따라 달라진다는 것을 의미하는 것이 밝혀졌다(Lee and Stebbins, 2003a; Stebbins, 1998). 또한 Na이 비연결산소 뿐 아니라 연결산소와도 상호작용을 한다는 것이 제시된 바 있다(Lee and Stebbins, 2003a; Park and Lee, 2018). 본 연구의 결과를 통해 조성에 따라 δ_{iso} 값이 체계적으로 변하는 것을 확인하였고 이를 통해 비정질 Na-규산염과 Na-알루미늄규산염 내에서 Na이 랜덤하지 않게 분포한다는 것이 다시 한 번 확인되었다. 이전 연구에 의하면 Na과 산소 사이의 거리가 줄어들수록 δ_{iso} 가 증가하는 경향성을 보이기 때문에 비정질 Na 알루미늄규산염에서 Al / (Al + Si)이 증가할수록 Na-O 거리가 줄어들 것이라는 것을 예측할 수 있다(Angeli *et al.*, 2000; Lee and Stebbins, 2003a; Stebbins, 1998; Xue and Stebbins, 1993). Na의 확산에 영향을 끼치는 변수는 Na 이온이 이동할 수 있는 자리의 수와 Na 이온의 밀도, 원자간 장거리 상호작용을 포함하여 여러 가지가 있다(Greaves and Ngai, 1995). 그럼에도 불구하고 Na-O 거리도 규산염 마그마의 점성도와 확산도에 영향을 끼칠 수 있다(Lee and Stebbins, 1999). 다른 변수의 영향을 최소화했을 때 본 연구에서 규명된 바와 같이

Al / (Al + Si)이 증가할수록 Na-O 거리가 줄어든다면 Na를 포함하고 있는 규산염 마그마 내 확산도가 감소할 것을 기대할 수 있다.

결 론

본 연구에서는 ^{23}Na MAS NMR을 이용하여 비정질 Na 규산염과 알루미늄규산염의 Na 주변 원자 환경을 규명하였고 Dmfit 프로그램을 이용한 시뮬레이션을 통해 δ_{iso} 값을 구하였다. Q mas 1/2 모델과 CzSimple 모델을 사용하여 비정질 Na-알루미늄규산염의 ^{23}Na MAS NMR 스펙트럼에 대해 시뮬레이션을 수행한 결과 Q mas 1/2 모델은 세 개의 피크로 CzSimple 모델은 하나의 피크로 실험 스펙트럼이 재현되었다. 이를 통해 얻어진 δ_{iso} 값은 세 개의 피크로 시뮬레이션한 Q mas 1/2 모델이 CzSimple 모델에 비해 실험값을 더 잘 재현하는 것이 확인되었다. 비정질 Na-규산염과 Na-알루미늄규산염에서는 SiO_2 의 함량이 증가할수록 δ_{iso} 값이 감소하는 경향성을 보였고 SiO_2 함량이 고정되어 있는 비정질 Na-Ca 규산염과 Na-알루미늄규산염에서는 Na_2O 의 함량이 높을수록 δ_{iso} 값이 증가하는 경향성을 보였다. 본 연구를 통해 δ_{iso} 값을 1D ^{23}Na MAS NMR 스펙트럼의 시뮬레이션으로 구할 수 있는 것이 확인되었고, 사용하는 모델에 따라서 오차범위 내 절대값의 차이는 나지만 비정질 Na-알루미늄규산염에서 Al / (Al + Si)이 증가할수록 δ_{iso} 가 증가하는 경향성은 일치하는 것이 확인되었다.

사 사

이 연구는 한국연구재단의 기초연구사업(NRF 2017R-1A2A1A17069511)의 지원을 받아 수행되었습니다. ^{23}Na MAS NMR 데이터를 얻을 수 있도록 해 주신 Jonathan F. Stebbins 선생님께 감사드립니다.

REFERENCES

- Angeli, F., Delaye, J.M., Charpentier, T., Petit, J.C., Ghaleb, D., and Faucon, P. (2000) Influence of glass chemical composition on the Na-O bond distance: A ^{23}Na 3Q-MAS NMR and molecular dynamics study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 276, 132-144.
- Gaskell, P.H., Eckersley, M.C., Barnes, A.C., and Chieux, P. (1991) Medium-range order in the cation distribution of a calcium silicate glass. *Nature*, 350, 675-677.
- Gee, B. and Eckert, H. (1996) Cation distribution in mixed-alkali silicate glasses. NMR studies by Na-23-{Li-7} and Na-23-{Li-6} spin echo double resonance. *The Journal of Physical Chemistry*, 100, 3705-3712.
- George, A.M. and Stebbins, J.F. (1996) Dynamics of Na in sodium aluminosilicate glasses and liquids. *Physics and Chemistry of Minerals*, 23, 526-534.
- Greaves, G.N. and Ngai, K.L. (1995) Reconciling ionic-transport properties with atomic structure in oxide glasses. *Physical Review B*, 52, 6358-6380.
- Houde-Walter, S.N., Inman, J.M., Dent, A.J., and Greaves, G.N. (1993) Sodium and silver environments and ion-exchange processes in silicate and aluminosilicate glasses. *The Journal of Physical Chemistry*, 97, 9330-9336.
- Kohn, S.C., Smith, M.E., Dirken, P.J., van Eck, E.R.H., Kentgens, A.P.M., and Dupree, R. (1998) Sodium environments in dry and hydrous albite glasses: Improved ^{23}Na solid state NMR data and their implications for water dissolution mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 79-87.
- Lee, S.K. (2011) Simplicity in melt densification in multicomponent magmatic reservoirs in Earth's interior revealed by multinuclear magnetic resonance. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 108, 6847-6852.
- Lee, S.K. and Stebbins, J.F. (1999) The degree of aluminum avoidance in aluminosilicate glasses. *American Mineralogist*, 84, 937-945.
- Lee, S.K. and Stebbins, J.F. (2003a) The distribution of sodium ions in aluminosilicate glasses: A high-field ^{23}Na MAS and 3Q MAS NMR study. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 67, 1699-1709.
- Lee, S.K. and Stebbins, J.F. (2003b) Nature of cation mixing and ordering in Na-Ca silicate glasses and melts. *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 3141-3148.
- Lee, S.K., Yi, Y.S., Cody, G.D., Mibe, K., Fei, Y.W., and Mysen, B.O. (2012) Effect of network polymerization on the pressure-induced structural changes in sodium aluminosilicate glasses and melts: Al-27 and O-17 solid-state NMR study. *Journal of Physical Chemistry C*, 116, 2183-2191.
- Maekawa, H., Nakao, T., Shimokawa, S., and Yokokawa, T. (1997) Coordination of sodium ions in $\text{NaAlO}_2\text{-SiO}_2$ melts: A high temperature ^{23}Na NMR study. *Physics and Chemistry of Minerals*, 24, 53-65.
- Massiot, D., Fayon, F., Capron, M., King, I., Le Calvé, S., Alonso, B., Durand, J.-O., Bujoli, B., Gan, Z., and Hoatson, G. (2002) Modelling one- and two-dimen-

- sional solid-state NMR spectra. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 40, 70-76.
- Park, S.Y. and Lee, S.K. (2010) Probing atomic structure of quarternary aluminosilicate glasses using solid-state NMR. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 22, 343-352.
- Park, S.Y. and Lee, S.K. (2018) Probing the structure of Fe-free model basaltic glasses: A view from a solid-state ^{27}Al and ^{17}O NMR study of Na-Mg silicate glasses, Na_2O -MgO- Al_2O_3 - SiO_2 glasses, and synthetic Fe-free KLB-1 basaltic glasses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 238, 563-579.
- Ragoen, C., Marple, M.A.T., Sen, S., Lambrecht, T., and Godet, S. (2017) Structural modifications induced by Na^+/K^+ ion exchange in silicate glasses: A multinuclear NMR spectroscopic study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 474, 9-15.
- Ratai, E., Janssen, M., and Eckert, H. (1998) Spatial distributions and chemical environments of cations in single- and mixed alkali borate glasses: Evidence from solid state NMR. *Solid State Ionics*, 105, 25-37.
- Schmidt, B.C., Riemer, T., Kohn, S.C., Behrens, H., and Dupree, R. (2000) Different water solubility mechanisms in hydrous glasses along the Qz-Ab join: Evidence from NMR spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 513-526.
- Stebbins, J.F. (1998) Cation sites in mixed-alkali oxide glasses: correlations of NMR chemical shift data with site size and bond distance. *Solid State Ionics*, 112, 137-141.
- Tossell, J.A. (1999) Quantum mechanical calculation of ^{23}Na NMR shieldings in silicates and aluminosilicates. *Physics and Chemistry of Minerals*, 27, 70-80.
- Xue, X. and Stebbins, J.F. (1993) ^{23}Na NMR chemical shifts and local Na coordination environments in silicate crystals, melts and glasses. *Physics and Chemistry of Minerals*, 20, 297-307.

Received January 4, 2019, Revised January 24, 2019,
Accepted February 21, 2019, Associate Editor: Hyun Na Kim